

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23586

(13) С1

(46) 2021.12.30

(51) МПК

C 09C 1/04 (2006.01)

C 01G 9/03 (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ БЕЛИЛ

(21) Номер заявки: а 20160517

(22) 2016.12.30

(43) 2018.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Кузьменков Михаил Иванович; Стародубенко Наталья Георгиевна; Мартинов Олег Георгиевич; Липлянин Петр Константинович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2091414 С1, 1997.

RU 2207357 С2, 2003.

RU 2542245 С2, 2015.

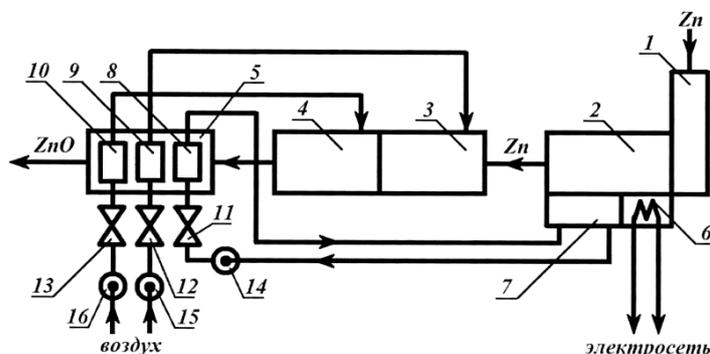
RU 2398802 С2, 2010.

KZ 21159 А, 2009.

CN 1858001 А, 2006.

(57)

Способ получения цинковых белил, при котором металлический цинк нагревают до плавления и доводят до состояния кипения в бескислородной среде, образующиеся пары цинка окисляют кислородом воздуха, подогретого до температуры не ниже температуры кипения цинка и подаваемого с общим коэффициентом избытка от 5,8 до 10 по отношению к его стехиометрическому количеству, при этом окисление потока паров цинка производят сначала при подаче потока первичного воздуха с коэффициентом избытка от 2 до 4 в зону первичного окисления, а затем при подаче потока вторичного воздуха в остаточном количестве в зону стабилизации, причем расплав металлического цинка нагревают теплом, образующимся от реакции окисления его паров.



Фиг. 1

Изобретение относится к технологии получения цинковых белил (оксида цинка) сухим способом из металлического цинка и может быть использовано в лакокрасочной, резинотехнической, металлургической и химической промышленности.

Известно получение оксида цинка [1] на установке, состоящей из печи, имеющей узел загрузки, камеры плавления, испарения и окисления, причем камеры плавления и испарения выполнены в форме цилиндров из футеровочного материала, вставленных в металлические корпуса, являющиеся источниками электронагрева. Корпус камеры плавления снабжен индуктором, а корпус камеры испарения соединен непосредственно с источником электропитания. В состав установки также входит пылеосадительная камера, камера смешения, система газоочистки и улавливания продукта, вентилятор и теплообменник, используемый для охлаждения объема выходящего из вентилятора воздуха, направляемого обратно в камеру смешения. В качестве окислителя в камеру окисления подается смесь воздуха с пылегазовым потоком в неохлажденном виде сразу после выхода вентилятора при температуре 100 °С.

Недостатками такой установки являются пониженное качество продукции, недостаточный выход продукта (1 кг оксида на 1 кг цинка) и повышенные энергозатраты. В технологическом плане поступление смеси воздуха с пылегазовым потоком при температуре 100 °С приводит к захлаживанию паров цинка на входе в камеру окисления в лучшем случае до образования вновь жидкой фазы (по оценочным расчетам в количестве по минимуму до 0,186 кг расплава/кг исходных паров), в худшем случае, в зависимости от качества перемешивания пылегазовоздушной смеси с парами, до образования даже твердой фазы. Последующее оседание на этих микрокаплях или микрочастицах цинка образующихся частиц оксида цинка препятствует подводу к ним (каплям) тепла и окислителя и приводит к уменьшению качества и выхода вырабатываемого оксида цинка.

В конструкционном плане необходимость нагрева балластного азота, как основной газовой компоненты пылегазового потока, и выполнение камер плавления и испарения из футеровочного материала, как материала с низкой теплопроводностью, снижающего эффективность передачи тепла к цинку, приводит к повышенным энергозатратам.

Известен способ получения оксида цинка [2] с использованием барабанной печи.

По этому изобретению барабанную печь нагревают в неподвижном состоянии до 800-900 °С. Загружают цинкосодержащее сырье брикетами массой 5-12 кг и нагревают до температуры кипения цинка (907 °С) за счет сжигания природного газа. При достижении этой температуры отключают подачу природного газа в две горелки, включают вращение барабана. Нагрев воздуха, поступающего в печь, осуществляют пламенем оставшихся в работе горелок. При этом расход природного газа сокращается на 50-70 %. Испаряющийся цинк окисляют кислородом воздуха, нагретым при поступлении в печь до 600-800 °С.

Процесс окисления паров цинка начинается осуществляется в печи и завершается в окислительной камере. Температуру в печи, определяемой энергией экзотермической реакции окисления паров металлического цинка и энергией сжигаемого природного газа, поддерживают в интервале 1000-1200 °С, корректируя расход дополнительно сжигаемого природного газа.

Коэффициент выхода продукта по этому изобретению составляет 1,0-1,05 (кг/кг).

Недостатками производства оксида цинка по этому способу являются низкая производительность и недостаточный выход продукта вследствие недостаточной температуры в печи, а также повышенные энергозатраты и уровень загрязнения окружающей среды оксидами азота из-за необходимости непрерывного потребления в горелках природного газа.

Известен способ [3] получения сухих цинковых белил, по которому вначале осуществляют плавление цинка при доведении температуры расплава до 600-700 °С в тиглях печей плавления, выложенных из огнеупорных кирпичей, горелками за счет горения природного газа в зонах нагрева, отделенных от расплава цинка кладкой из огнеупорного кирпича. Затем осуществляют испарение цинка в печи испарения при температуре рас-

плава 1200-1350 °С. Далее проводят окисление паров цинка в реакторе синтеза сухих цинковых белил кислородом воздуха, нагретого до 180-300 °С в рекуператоре, смонтированном на линии выходного белилопровода. Полученный аэрозоль сухих цинковых белил транспортируют по белилопроводу в отделение разделения цинковых белил и воздуха. Затем осуществляют сбор цинковых белил в бункерах и выгрузку в упаковочную тару.

Недостатками этого способа являются пониженное качество продукции, недостаточный выход продукта и повышенные энергозатраты. Подача воздуха, нагретого только до температуры 180-300 °С, на окисление паров цинка приводит к их захлаживанию до образования вновь жидкой фазы (по оценочным расчетам в количестве по минимуму до 0,072 кг расплава/кг исходных паров), в худшем случае, в зависимости от количества воздуха и качества его перемешивания с парами, до образования даже твердой фазы. Последующее оседание на этих микрокаплях или микрочастицах цинка образующихся частиц оксида цинка препятствует подводу к ним (каплям) тепла и окислителя и приводит к уменьшению качества и выхода вырабатываемого оксида цинка.

В конструкционном плане необходимость непрерывного потребления в горелках природного газа, а также отделение зон нагрева тиглей от расплава цинка кладкой из огнеупорного кирпича, как материала с низкой теплопроводностью, снижающего эффективность передачи тепла к цинку, приводит к повышенным энергозатратам.

Наиболее близким к заявляемому способу получения цинковых белил является способ, использующий энергию собственного тепла, реализованный авторами изобретения [4] в виде установки, которая состоит из нагревательной печи, имеющей газовую топку с газовой горелкой и дымовой трубой, окислительной камеры, плавильной печи, форсунки для распыления расплавленного цинка, газохода для удаления дымовых газов после сжигания топлива, газохода для удаления газов с полученным оксидом цинка, пускового теплообменника, отбирающего тепло из газохода для удаления дымовых газов, и основного теплообменника, отбирающего тепло из газохода для удаления газов с полученным оксидом цинка. Плавильная печь обогревается теплом от расположенного внутри ее участка газохода для удаления газов с полученным оксидом цинка.

Вначале при пуске нагревательная печь разогревается через топку газовой горелкой.

Тепло от нагревательной печи разогревает установленную внутри ее окислительную камеру, а пусковой теплообменник разогревает в пусковой период сжатый воздух для работы форсунки.

Во включаемой одновременно плавильной печи происходит плавление цинка. Расплавленный цинк подается форсункой в уже нагретую окислительную камеру, где сгорает с образованием оксида цинка и выделением тепла. При достижении установленного температурного режима в окислительной камере газовая горелка отключается.

Далее установка работает за счет использования собственного тепла. При этом сжатый воздух для работы форсунки нагревается в основном теплообменнике теплом из газохода для удаления газов с полученным оксидом цинка, а цинк внутри плавильной печи плавится теплом от расположенного в ней участка газохода, удаляющего газы с полученным оксидом цинка.

Недостатком этого способа является его недостаточная энергоэффективность вследствие неполного использования собственного тепла реакции (только для нагрева воздуха для работы форсунки и только для плавления цинка), вследствие необходимости энергозатратного предварительного прогрева нагревательной печи, окислительной камеры и плавильной печи, а также вследствие ограничений уровня нагрева воздуха для исключения преждевременного возгорания жидкого цинка в самой форсунке и выходе ее из строя.

Также недостатками этого способа являются пониженное качество продукции и недостаточный выход продукта вследствие впрыска в камеру окисления цинка в виде капельного распыла, поскольку последующее оседание на этих микрокаплях цинка

образующихся частиц оксида цинка препятствует подводу к ним (каплям) тепла и окислителя и приводит к понижению качества и выхода вырабатываемого оксида цинка.

Совокупность признаков предлагаемого изобретения как способа имеет отличия от прототипа и не является прямым применением известных решений в изученных образцах техники, отраженных в аналогах, поэтому авторы считают, что заявляемый способ является новым и имеет надлежащий изобретательский уровень.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение энергоэффективности получения цинковых белил за счет снижения объемов привлечения внешних источников энергообеспечения и за счет более полного использования собственного тепла реакции, повышение качества и выхода получаемого продукта за счет обеспечения полноты реакции, уменьшение загрязнения окружающей среды.

Поставленная задача решается тем, что способ получения цинковых белил включает нагрев металлического цинка до его плавления и до состояния кипения в бескислородной среде, при этом образующиеся пары цинка окисляют кислородом воздуха, подогретого до температуры не ниже температуры кипения цинка и подаваемого с общим коэффициентом избытка от 5,8 до 10 по отношению к его стехиометрическому количеству, при этом окисление потока паров цинка производят сначала при подаче потока первичного воздуха с коэффициентом избытка от 2 до 4 в зону первичного окисления, а затем при подаче потока вторичного воздуха в остаточном количестве в зону стабилизации, причем расплав металлического цинка нагревают теплом, образующимся от реакций окисления его паров.

Причем, как вариант, металлический цинк нагревают бесконтактной передачей ему тепла от потока смеси продуктов реакции при помощи промежуточного теплоносителя, например газообразного, с отбором тепла от потока смеси продуктов реакции на выходе из зоны стабилизации.

Согласно предлагаемому изобретению, двухстадийное окисление паров цинка повышает полноту осуществления реакции, поскольку в зоне первичного окисления цинк в парообразной форме сразу вступает в интенсивную реакцию с кислородом воздуха в отличие от прототипа, где цинк в зону реакции поступает в жидком виде, а только затем, нагреваясь, начинает испаряться. На второй стадии в зоне стабилизации продукты реакции подвергаются закалке с сохранением их состава вследствие исключения обратных реакций разложения полученного оксида цинка.

Подача потока первичного воздуха для окисления нагретым до температуры не меньшей, чем температура кипения цинка, исключает захлаживание реакции, выражающееся в частичном вторичном образовании жидкой фазы цинка в капельном виде, в отличие от прототипа, с последующим выпадением на поверхности этих микрокапель кристаллов оксида цинка и образованием корки, препятствующей полному завершению реакции за время, отведенное реальной технологией и производительностью промышленных образцов оборудования.

Подача потока подогретого воздуха до температуры не меньшей, чем температура кипения цинка, исключает захлаживание реакции в самой зоне первичного окисления, где производится основное выделение тепла, и обеспечивает проведение реакции с максимально возможными скоростями, соответствующими достигаемому температурному уровню. подача потока первичного воздуха в количестве с избытком от 2 до 4 в зону первичного окисления обеспечивает надлежащий температурный уровень ее проведения.

Подача потока остального количества подогретого воздуха до температуры не меньшей, чем температура кипения цинка, в зону стабилизации, с одной стороны, резко снижает температуру продуктов реакции до уровня, исключающего обратные реакции восстановления цинка, а с другой стороны, поддерживает на уровне, достаточном для завершения окисления остаточных количеств цинка без вторичного образования жидкой фазы. Не менее важно, что этот температурный уровень позволяет осуществить эффективную рекуперацию произведенного тепла.

Изобретение поясняется фигурами.

На фиг. 1 показан пример общей схемы оборудования для реализации предлагаемого способа, где 1 - загрузочное устройство для подачи металлического цинка, 2 - тигель, 3 - зона первичного окисления, 4 - зона стабилизации, 5 - рекуператор, 6 - нагреватель тигля, 7 - теплообменник тигля, 8 - рекуперативный теплообменник теплогазоагента, 9 - рекуперативный теплообменник первичного воздуха, 10 - рекуперативный теплообменник вторичного воздуха, 11, 12 и 13 - клапаны регулирующие, 14 - газодувка, 15 и 16 - воздуходувки.

На фиг. 2 показан пример схемы тигля для реализации предлагаемого способа, где 17 - корпус, 18 - пластины оребрения, 6 - нагреватель, 19 - шлюзовый затвор, 20 - металлический цинк, 21 - расплав цинка, 22 - пары цинка, 23 - кожух, 24 - теплоизоляция, 25 - окна шахты подвода и отвода теплоагента, 26 - выводной патрубков, 27 - днище.

На фиг. 3 показано сечение А-А этого тигля.

Металлический цинк посредством загрузочного устройства 1 (фиг. 1) загружается в тигель 2 (фиг. 1), где нагревается до состояния кипения. Сам тигель 2 (фиг. 1) в пусковой период нагревается нагревателем тигля (например, электронагревателем) 6 (фиг. 1), а затем, по достижении рабочего режима оборудования, теплом от продуктов реакции, подводимым посредством теплообменника тигля 7 (фиг. 1). Пары цинка поступают в окислительную камеру, разделенную на две зоны: зону первичного окисления 3 (фиг. 1) и зону стабилизации 4 (фиг. 1). В зоне первичного окисления 3 (фиг. 1) пары цинка смешиваются с потоком первичного воздуха и сгорают с образованием твердого оксида цинка и выделением тепловой энергии. Затем поток продуктов реакции поступает в зону стабилизации 4 (фиг. 1), где смешивается с потоком вторичного воздуха. Здесь в зоне стабилизации 4 (фиг. 1) окисляются остаточные количества паров цинка и прекращаются обратные реакции восстановления.

Далее газозвесь полученных кристаллов оксида цинка с дымовыми газами, представляющими собой смесь азота и воздуха, подаваемого на окисление в избыточном количестве, направляется в рекуператор 5 (фиг. 1), предназначенный для отбора тепла от продуктов реакции.

Рекуператор 5 (фиг. 1) содержит три рекуперативных теплообменника.

Рекуперативный теплообменник теплогазоагента 8 (фиг. 1) служит для нагрева проходящего по нему теплоносителя, предназначенного для последующей передачи части тепла от продуктов реакции к тиглю 2 (фиг. 1). Для этого рекуперативный теплообменник теплогазоагента 8 (фиг. 1) и теплообменник тигля 7 (фиг. 1) связаны в замкнутый контур с циркулирующим по нему теплоносителем, например газообразным и называемым таким образом теплогазоагентом, в виде, например, азота.

Рекуперативный теплообменник первичного воздуха 9 (фиг. 1) предназначен для нагрева проходящего по нему потока первичного воздуха, а рекуперативный теплообменник вторичного воздуха 10 (фиг. 1) - для нагрева проходящему по нему вторичного воздуха.

Регулирующие клапаны 11, 12 и 13 (фиг. 1) предназначены для регулирования расходов теплоагентов вплоть до их герметичного перекрывания.

Газодувка 14 (фиг. 1) служит для перемещения теплогазоагента, выступающего в роли теплоносителя для нагрева тигля 2 (фиг. 1).

Воздуходувки 15 и 16 (фиг. 1) служат для подачи воздуха.

Охлажденные по выходу из рекуператора 5 (фиг. 1) все продукты реакции направляются в традиционную систему, на фиг. 1 не показанную, завершающего охлаждения и разделения на пылевидную и газообразную фракции.

Металлический цинк 20 (фиг. 2), например в виде чушек, через загрузочное устройство 1 (фиг. 1), имеющее в своем составе шлюзовый затвор 19 (фиг. 2), поступает в тигель 2 (фиг. 1). Корпус 17 (фиг. 2) вначале через днище 27 (фиг. 2) нагревается нагревателем 6 (фиг. 2), выполненным, например, в виде электронагревателя. Далее по достижении рабо-

чего режима оборудования, тигель нагревается поступающим в него горячим теплогазоагентом. Ввод и вывод теплогазоагента из тигля осуществляется через окна шахты 25 (фиг. 2). Теплообмен теплогазоагента с цинком осуществляется посредством теплообменника тигля 7 (фиг. 1), выполненного, например, в виде пластин оребрения 18 (фиг. 2), установленных на корпусе 17 (фиг. 2). Цинк плавится с образованием слоя расплава 21 (фиг. 2) и доводится до состояния кипения. Пары цинка 22 (фиг. 2) из объема внутри кожуха 23 (фиг. 2) поступают через выводной патрубок 26 (фиг. 2) на окисление в зону первичного окисления 3 (фиг. 1). Снаружи кожух 23 (фиг. 2) заключен в слой теплоизоляции 24 (фиг. 2).

Расплав цинка и его пары находятся в бескислородной среде благодаря герметичному выполнению кожуха 23 (фиг. 2) и специальной конструкции загрузочного устройства 1 (фиг. 1). Пары цинка и воздух смешиваются только в зоне первичного окисления.

Пары цинка окисляют потоком воздуха, подаваемым в окислительную камеру с общим коэффициентом избытка от 5,8 до 10 при температуре не меньшей, чем значение температуры кипения цинка (906,2 °С). На 1 кг цинка это количество воздуха составляет от 6,126 до 10,57 кг/кг.

Пары цинка смешиваются с потоком первичного воздуха только в окислительной камере в зоне первичного окисления 3 (фиг. 1). Поток первичного воздуха подается в зону первичного окисления 3 (фиг. 1) с коэффициентом избытка от 2 до 4. В этом случае при значениях температуры паров цинка и первичного воздуха, равных значению температуры кипения цинка (906,2 °С), температура в зоне первичного окисления достигает максимальных значений в пределах от 1426 до 1710 °С. Такой уровень температур в зоне первичного окисления 3 (фиг. 1), с одной стороны, гарантирует высокую скорость химической реакции в самом факеле сжигаемого цинка, а с другой - приемлемый уровень для теплостойкости известных конструкционных материалов.

При подаче потока вторичного воздуха в оставшемся количестве при температуре не меньшей, чем температура кипения цинка, в зону стабилизации, температура в зоне стабилизации снижается до значений от 1166 до 1300 °С. С одной стороны, при этом уровне температур продуктов реакции исключается восстановление цинка, а с другой стороны, поддерживается завершение окисления остаточных количеств цинка без вторичного образования жидкой фазы. Не менее важно, что этот температурный уровень позволяет осуществить эффективную рекуперацию произведенного тепла по выходу из зоны стабилизации далее в зоне рекуперации.

Коэффициент выхода оксида цинка составляет 1,24 кг оксида цинка/кг цинка, что близко к теоретическому значению в пересчете на массу цинка.

Раздельная независимая подача воздушных потоков и независимое перемещение потока теплогазоагента по изолированному замкнутому контуру, осуществляемая посредством воздуходувок 15 и 16 (фиг. 1) и газодувки 14 (фиг. 1) и регулируемых (потоков) посредством регулирующих клапанов 11, 12 и 13 (фиг. 1), позволяет производить независимую регулировку режимов испарения, окисления и стабилизации в широком диапазоне температур и расходов, что обеспечивает получение оксида цинка наивысшего качества с любой степенью дисперсности и формой частиц.

Изобретение поясняется примером.

Цинк 20 в виде чушек через загрузочное устройство 1 (фиг. 1) загружается в тигель 2 (фиг. 1). Внутри тигля 2 (фиг. 1) цинк поступает через шлюзовый затвор 19 (фиг. 2). Конструкция загрузочного устройства 1 (фиг. 1) в целом и шлюзового затвора 19 (фиг. 2) предусматривает изоляцию паров цинка от кислорода воздуха и исключает их обратное проникновение в рабочую зону. Пары цинка окисляют потоком воздуха, подаваемым в окислительную камеру с общим коэффициентом избытка, равным 5,8. На 1 кг цинка это количество воздуха составляет 6,126 кг/кг. Пары цинка смешиваются с потоком первичного воздуха только в окислительной камере в зоне первичного окисления 3 (фиг. 1). Поток

# BY 23586 C1 2021.12.30

первичного воздуха подается в зону первичного окисления 3 (фиг. 1) с коэффициентом избытка, равным 3,25. На 1 кг цинка это количество воздуха составляет 3,439 кг/кг. При значениях температуры паров цинка и первичного воздуха, равных значению температуры кипения цинка (906,2 °С), температура в зоне первичного окисления достигает значения 1500 °С. Такой уровень температур в зоне первичного окисления 3 (фиг. 1), с одной стороны, гарантирует высокую скорость химической реакции в самом факеле сжигаемого цинка, а с другой - приемлемый уровень для теплостойкости известных конструкционных материалов.

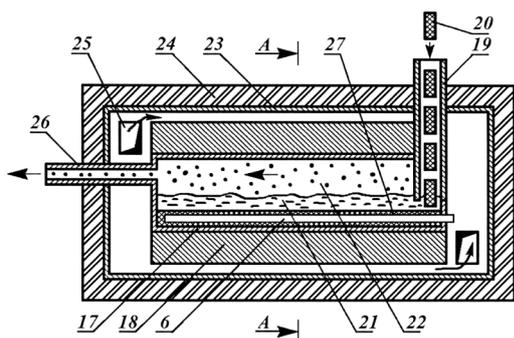
При подаче потока вторичного воздуха в оставшемся количестве, а именно 2,687 кг/кг, при температуре кипения цинка, в зону стабилизации, температура в зоне стабилизации снижается до значения 1300 °С и происходит так называемая закалка состава продуктов реакции относительно нежелательных соединений.

Коэффициент выхода оксида цинка составляет 1,24 кг оксида цинка/кг цинка в пересчете на массу цинка.

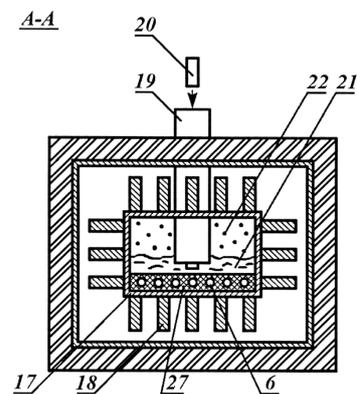
Этот температурный уровень позволяет осуществить эффективную рекуперацию произведенного тепла на выходе из зоны стабилизации. Отбор тепла на выходе из зоны стабилизации, далее в зоне рекуперации на испарение цинка и на подогрев воздуха приводит к эффективному снижению значений температуры потока смеси продуктов реакции от 1300 до 369 °С, приемлемому для последующего завершающего их охлаждения и разделения на пылевидную и газообразную фракции с использованием традиционных видов техники.

Источники информации:

1. RU 2023735, 1994.
2. RU 2207357, 2003.
3. RU2542245, 2015.
4. RU 2091414, 1997 (прототип).



Фиг. 2



Фиг. 3